



## (PPy)

mohammad-m@sci.sku.ac.ir :

(دريافت مقاله: ١٣٩٠/٩/١٢ ؛ يذيرش: ١٣٩٠/١٢/٩)

(PPy)

میدهد. در صورت کاهش غلظت ناخالصی، بسپار رسانای پلی پیرول عایق می شود. همچنین PPy بسپار رسانایی است که یک نوار رسانشی غیرتبهگن در حالت پایه خود دارد. انتقال بار هم از طریق حرکت الکترون در امتداد تک پارههای زنجیرهٔ بسپاری و هم پرش بارها از یک تک پاره به تک پارهٔ دیگر رخ می دهد.

از سال ۲۰۰۶ تحقیقات زیادی بر روی باتریهای شیمیایی قابل شارژ بر پایهٔ پلی پیرول آغاز شد. همچنین پلی پیرول، به عنوان یکی از مواد اولیهٔ ماهیچههای مصنوعی در سالهای اخیر مورد مطالعات بسیاری قرار گرفتهاند [۱]. به طور کلی بسپارهای همیوغ به عنوان رساناهای یک بعدی معرفی می شوند [۲و۳]. در این پژوهش به بررسی خواص ترابرد الکترونی یک نانوسیم پلی پیرول متناهی در رهیافت بستگی قوی پرداخته می شود. بسپارهای همیوغ را می توان نیم رساناهایی با یک نوار ظرفیت پر و یک نوار رسانش خالی در نظر گرفت. این نوارها به وسیله یک گاف انرژی از هم جدا می شوند. ناخالص سازی می تواند نوارهای جدیدی در گاف انرژی ایجاد کند. این نوارهای جدید امکان مرکت الکترونها و افزایش رسانندگی را فراهم میکند. محرکهای نانومقیاس اجزای ضروری نانوالکترومکانیکی و نانوروباتها در آینده هستند و انتظار می رود که گسترهٔ اصلی پیشرفت در زمینهٔ نانوفناوری باشد. بنابراین پلی پیرول (PPy) کاندیدای مناسبی برای ساخت محرکهای نانومقیاس به شمار می آید [۱]. پلی پیرول، بسپاری هوشمند است که حجم خود را بر اساس حالتهای اکسایش در فرآیندهای ناخالص سازی تغییر



**شکل ۱**. (الف) یک یاختهٔ پلیپیرول (PPy) و (ب) بسپار یک ب*عدی* بهنجار شدهٔ شکل (الف). در این شکل، *n* تعداد حلقهها در بسپار PPy است.

وجود اتم نیتروژن پدیده هایی را در طیف ضریب عبور الکترونی نانوسیم مولکولی به دنبال خواهد داشت. بدیهی است در رهیافت بستگی قوی و در غیاب پدیده هایی نظیر پراکندگی ناکشسان و عدم وجود آثار مغناطیسی، نظریهٔ لاندئور توصیف درستی از ترابری تک ذره ارائه می نماید.

$$H = H_L + V_L + H_C + V_R + H_R, \tag{1}$$

که در آن  $H_{L(R)}$  و  $V_{L(R)}$  به ترتیب هامیلتونی های نیمسیم چپ (راست)، ناحیه مرکزی و برهم کنش بین سیم مرکزی با هادی چپ (راست) هستند.  $H_{L(R)}$  در تقریب بستگی قوی و نزدیکترین همسایهها به صورت زیر نوشته می شود [۴]

$$H_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha} \sum_{j} c_{j}^{+} c_{j} + \beta_{\alpha} \sum_{j} (c_{j+\gamma}^{+} c_{j} + h.c.), \qquad (\Upsilon)$$

که در آن  $\beta_{\alpha} \ e_{\alpha} \ e_{\alpha}$  به ترتیب انرژی های جایگاهی و پرش در زیر دستگاه های  $f_{\alpha} \ e_{\alpha}$  ممک<sup>2</sup>ر نزیر دستگاه های  $\alpha = L, C, R$  هستند. همچنین  $f_{j}(c_{j})^{+}$  عملگر خلق (فنا) الکترونی در جایگاه اتم j ام است. هامیلتونی برهم کنش بین سیم مرکزی با هادی چپ (راست) را نیز می توان بر حسب انرژی پرش اتصال  $\beta_{C}$  به شکل زیر نوشت

$$\begin{split} V_{L(R)} &= \beta_{CL(R)}^{\mathsf{r}} c_{\mathfrak{l}(N)}^{+} c_{\mathfrak{c}(N+\mathfrak{l})}^{+} + \mathrm{h.c.} \quad , \qquad (\mathfrak{m}) \\ \\ \text{ ring } \mathcal{Z}_{\mathrm{LU}} \text{ ridex} \text{ ridex} \mathcal{Z}_{\mathrm{LU}} \text{ ride$$

که در آن I،  $\Im$  و  $\Sigma_{L(R)}$  به ترتیب ماتریس یکانی، انرژی الکترون ورودی و خود انرژی سیم مرکزی به دلیل وجود نیمسیمهای چپ (راست) هستند.  $\Sigma_{L(R)}$  برای وقتی که نیمسیم یک زنجیرهٔ اتمی یک بعدی باشد، با توجه به انرژی پرش اتصال بین سیم مرکزی و هر نیمسیم  $(\beta_c)$ ، چنین به دست می آید [۶ و ۷]

$$\Sigma_{L(R)} = \frac{\beta_c^{\mathsf{Y}}}{\beta_{L(R)}} e^{-ik_{L(R)}a}, \qquad (\Delta)$$

که در آن  $k_{L(R)}$  عدد موج الکترونی و a ثابت شبکهٔ زنجیرهٔ اتمی هستند. در رژیم پاسخ خطی و پراکندگی همدوس الکترون در فرمولبندی لاندئور، رسانندگی الکترونی یک دستگاه مزوسکوپیک با ضریب عبور الکترونی T متناسب است. با توجه به اینکه ابتدا و انتهای سیم مرکزی به هادی ها متصل با توجه به اینکه ابتدا و انتهای سیم مرکزی به هادی ها متصل ناست، با استفاده از رابطهٔ فیشر – لی و با در نظر گرفتن تقریب است، با استفاده از رابطهٔ فیشر – لی و با در نظر (Aنزدیکترین همسایه به شکل زیر نوشته می شود (A] نزدیکترین همسایه به سکل زیر نوشته می شود (A] که در آن  $G_{N}$  درایهٔ سطر اول و ستون N ام ماتریس تابع گرین سیم مرکزی در حضور هادی ها است.

برای محاسبهٔ رسانش الکتریکی بسپار پلی پیرول، با توجه به روابط بالا، بهتر است آن را به صورت یک زنجیرهٔ یک بعدی نوشت. به طور کلی با روش بازبهنجارش میتوان هامیلتونی یک سامانهٔ شبه یک بعدی مانند بسپار پلی پیرول که به دو الکترود سادهٔ یک بعدی متصل شدهاند، به یک زنجیرهٔ یک بعدی با انرژی های جایگاهی و پرش وابسته به انرژی تقلیل داد. برای این منظور با توجه به شکل ۱، هر حلقهٔ پنج ضلعی را با یک پیوند خطی بهنجار شده جایگزین میکنیم که انرژی های

www.SID.ir



شکل۲. یک بعدی شدن پلیپیرول و تبدیل به پلیاستیلن مؤثر. منظور از اعداد ۱ و ۲ شماره جایگاه اتمهای بازبهنجار شده است.

جايگاهي و پرش آن به شکل زير محاسبه مي شوند  

$$\tilde{\varepsilon}_{C} = \varepsilon_{C} + \frac{\beta_{CN}^{\mathsf{Y}}}{\varepsilon - \varepsilon_{N}} + \frac{\beta_{\mathsf{T}}^{\mathsf{Y}} (\varepsilon - \varepsilon_{C})}{(\varepsilon - \varepsilon_{C})^{\mathsf{Y}} - \beta_{\mathsf{Y}}^{\mathsf{Y}}}, \qquad (\mathsf{V})$$

$$\tilde{\beta}_{CC} = \frac{\beta_{CN}^{\mathsf{Y}}}{\varepsilon - \varepsilon_{N}} + \frac{\beta_{\mathsf{Y}} \beta_{\mathsf{T}}^{\mathsf{Y}}}{(\varepsilon - \varepsilon_{C})^{\mathsf{Y}} - \beta_{\mathsf{Y}}^{\mathsf{Y}}},$$

که در آن *C* و *R* به ترتیب انرژی های جایگ اهی اتـمهای کربن و نیتروژن بوده و *B*، *β* و *B*<sub>CN</sub> به ترتیب انـرژیهای پرش برای پیونـدهای یگانـه و دوگانـهٔ کـربن-کـربن و پیونـد کربن- نیتروژن هستند.

بنابراین ساختار حلقوی پلیپیرول به یک ساختار سادهٔ شـبه پلیاستیلنی تبدیل میشود، ولـی بـه قیمت اینکـه انـرژیهـای جایگاهی و پرش جدید به صـورت پیچیـدهتـر و تـابع انـرژی الکترون ورودی هستند. در این مورد اثر دو حلقهٔ پنج ضلعی بـا چهار انرژی جایگاهی  $\widetilde{S}$  و دو انرژی پرش  $\widetilde{B}_{\rm CC}$  بیان میشـود که بهصورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است.

حال برای مورد بسپار ایـدهآل بـا طـول بـینهایـت، معادلـهٔ شرودینگر در رهیافـت بـستگی قـوی را بـرای یاختـهٔ j ام بـه صورت زیر نوشت

$$\begin{cases} (\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_C) \psi_j^{(\mathsf{v})} - \beta_{\mathsf{v}} \psi_{j-\mathsf{v}}^{(\mathsf{v})} - \tilde{\beta}_{CC} \psi_j^{(\mathsf{v})} = \circ, \\ (\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_C) \psi_j^{(\mathsf{v})} - \beta_{\mathsf{v}} \psi_{j+\mathsf{v}}^{(\mathsf{v})} - \tilde{\beta}_{CC} \psi_j^{(\mathsf{v})} = \circ, \end{cases}$$
(A)

که در آن  $({}^{(1)}_{j}\psi \ e^{(1)}_{j}\psi$  توابع موج الکترونی برای جایگاه ۱ و ۲ در یاختهٔ *ز*ام در شکل ۲ است. با استفاده از قبضیه بلوخ در یاختهٔ *ز*ام در شکل ۲ است. با استفاده از قبضیه بلوخ  $({}^{(1,7)}_{j\pm 1} = \exp(\pm ika)\psi_{j}^{(1,7)})$ می توان چگالی حالتها به ازای واحد یکای یاخته را محاسبه نمود.

$$DOS(\varepsilon) = \frac{\left|\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_{C}\right|}{\left|\tau \pi \left|\beta_{\lambda} \tilde{\beta}_{CC}\right| \sqrt{1 - \left(\frac{\left(\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_{C}\right)^{Y} - \left(\beta_{\lambda}^{Y} + \tilde{\beta}_{CC}^{Y}\right)}{\tau \beta_{\lambda} \tilde{\beta}_{CC}}\right)^{Y}}\right|^{Y}}.$$
(4)

با توجه به دامنهٔ چگالی حالتها نیز محدودهٔ مجاز به صورت

زیر تعیین می شود (۱۰) ...  $|\beta_{\Lambda} - \tilde{\beta}_{CC}| \ge |\tilde{\varepsilon} - \tilde{\varepsilon}_{C}| \ge |\beta_{\Lambda} + \tilde{\beta}_{CC}|$ در بخش های بعدی با انجام محاسبات عددی بر پایهٔ فرمول بندی بالا، تأثیر عوامل مختلف از جمله طول بسپار و قدرت اتصال نیم سیم ها به آن را بر رسانش الکترونی آن مورد مطالعه قرار می دهیم.

در این بخش به بررسی اثر طول بسپار PPy بر روی رسانش الکترونی و چگالی حالتهای الکترونی سامانه در ناحیهٔ تشدیدی و تونلزنی می پردازیم. برای این منظور پارامترهای مورد نیاز را به این صورت انتخاب می کنیم که انرژی جایگاهی اتمهای کربن و پرش پیوندهای یگانه و دوگانهٔ کربن-کربن به ترتیب = 2و پرش پیوندهای یگانه و دوگانهٔ کربن-کربن به ترتیب = 2و محبنین انرژی جایگاهی اتم نیتروژن VeV» = R و انرژی پرش پیوند کربن-نیتروژن VeV» =  $\beta_{CN}$  و محه، سده است.

PPy شکل ۳ لگاریتم ضریب عبور الکترونی یک ساختار PPy متناهی را که بین دو الکترود فلزی یک بعدی قرار گرفته، برای سه طول متفاوت نشان می دهد. با افزایش طول بسپار ناحیههای تشدیدی و تونلزنی بهتر نمایان می شود به گونهای که برای مورد پنجاه حلقهای (۵۰ = *n*) چند گاف و درهٔ ضد تشدیدی در طیف رسانش پدیدار می شود. پدیدهٔ ضد تشدیدی که همان وجود درههای باریک در ناحیهٔ تشدیدی است، در واقع از تداخل ویرانگر تابع موج الکترونی در عبور از مسیرهای متفاوت در مولکولهای حلقوی است [۹]. همان طور که دیده انرژی فرمی کاهش می باید. همچنین دیده می شود که در نمودار ضریب عبور یک کاهش ناگهانی و پس از آن یک افزایش حول انرژی جایگاهی اتم نیتروژن وجود دارد که این پدیده، به پدیده

www.SID.ir



شکل ۳. لگاریتم ضریب عبور الکترونی بسپار PPy به صورت تابعی از انرژی الکترون ورودی به ازای سه طول متفاوت. در اینجـا انـرژی جایگاهی، پیوندهای یگانه و دوگانه کربن- کربن بـه ترتیب ٥= ۵ ه. Pe-۱/۲ey و محجنـین انـرژی جایگـاهی اتـم نیتروژن β<sub>CN</sub> = ۵/۸eV و همچنـین انـرژی جایگـاهی اتـم نیتروژن VeV، = ۶۸ و انرژی پرش کرپن- نیتـروژن β<sub>CN</sub> = ۵/۵eV و در نظـر گرفتـه شـده اسـت. بـرای هـادیهـا نیـز ٥= (۲) و د ایک و دادهایم.

فانو رزونانس شناخته می شود [۱۰]. لازم به ذکر است که پدیدهٔ فانو رزونانس به علت وجود یک اتم غیر از اتم های کربن در سامانهٔ بسپاری رخ می دهد که در اینجا به علت وجود اتم نیتروژن در ساختار پلی پیرول است.

در شکل ۴ رفتار رسانش تونلزنی این سامانه را بر حسب طول بسپار در سه انرژی انتخاب شده در گافهای سامانه مورد بررسی قرار دادهایم. همانطور که مشاهده می شود قدر مطلق شیب منحنی برای گاف مرکزی بیشتر از گافهای سمت راست و چپ است و رفتار آن به خط راست نزدیکتر است. از این امر می توان نتیجه گرفت که هر چه اندازهٔ گاف انرژی بزرگتر شود، تونلزنی الکترون سخت تر صورت می گیرد.

میتوان برای یک بسپار PPy شامل چهار حلقه که با اتصالهای مشابه به هادیهای یکسان وصل شدهاند، رفتار رسانش الکترونی را به ازای مقادیر مختلف انرژی پرش اتصال بررسی نمود. در شکل ۵ این رفتار به ازای سه



**شکل ۴**. لگاریتم ضریب عبور الکترونی نانوسیم PPy برحسب طول بسپار برای چند مقدار متفاوت انرژی الکترون ورودی که با توجه به شکل ۳ در گاف های سامانه انتخاب شدهاند. مقادیر مربوط به انرژی های جایگاهی و پرش سامانه همانند شکل ۳ هستند.

مقدار ۶۹۲۰، ۶۹۷۰ و ۸۹۷۰ مشاهده می شود. در ناحیه گاف انرژی همراه با افزایش انرژی پرش، رسانش الکترونی افزایش می یابد. همچنین در ناحیه تشدیدی که نمودار ضریب عبور، رفتاری نوسانی دارد، با کاهش انرژی پرش نانوسیم مرکزی با هادیها، نوسانات با دامنه بلندتری اتفاق می افتد. به طور کلی برای تمام نانوساختارها که به دو هادی یک بعدی ساده متصل هستند، می توان گفت که با افزایش انرژی پرش اتصالها مکان قلهها نسبت به انرژیهای ویژهٔ نانو ساختار جابجا شده و پهنای آنها بیشتر می شود [۱۱].

در این قسمت به بررسی اثر مقدار انرژی جایگاهی اتم نیتروژن بر رسانش الکترونی سامانه می پردازیم. در واقع این بررسی به این دلیل صورت می گیرد که اولاً میزان حساسیت رسانش به این پارامتر که ما آنرا به صورت تقریبی در نظر گرفتیم، روشن شود و ثانیاً ممکن است یک عامل شیمیایی با نیتروژن طوری پیوند برقرار کند که انرژی جایگاهی آنرا تغییر دهد. در شکل ۶ تغییرات رسانش چند بسپار با طولهای مختلف بر حسب انرژی جایگاهی مؤثر اتم نیتروژن که بازهٔ تغییرات آن را بین ۲eV تا



**شکل ۵**. لگاریتم ضریب عبور الکترونی یک بسپار PPy شامل چهار حلقه به صورت تابعی از انرژی برای سه مقدار متفاوت انرژیهای پرش اتصال. مقادیر مربوط به انرژیهای جایگاهی و پرش سامانه همانند شکل ۳ هستند.

۲eV در نظر گرفته ایم، در انرژی فرمی سامانه ترسیم شده است. در اینجا فرض کرده ایم که انرژی پرش اتصال ها همانند انرژی پرش در هادی ها هستند. با افزایش طول بسپار رسانش در انرژی فرمی در تمامی بازه انتخاب شدهٔ انرژی جایگاهی اتم نیتروژن – بجز ناحیهٔ کوچکی (۲e۷، –>٤> ۷۵۵/۵۰) که رسانش مستقل تقریباً کامل است – کاهش می یابد. در ناحیه ای که رسانش مستقل از طول بسپار تقریباً کامل است، نوار انرژی سامانه طوری تغییر یافته است که انرژی فرمی سامانه در ناحیهٔ تشدیدی قرار گرفته است و باعث شده است که بسپار رفتار فلزی از خود نشان دهد. این نتیجه از نقطه نظر کاربردی برای طراحی یک نانو کلید پلیمری با تغییر عامل شیمیایی متصل به اتم نیتروژن مورد توجه بالای رسانش نسبت به مقدار انرژی جایگاهی اتم نیتروژن (و بالای رسانش نسبت به مقدار انرژی جایگاهی اتم نیتروژن (و

## در این مقاله در رهیافت بستگی قـوی و بـه روش تـابع گـرین رسانندگی الکترونی بسپار پلیپیرول (PPy) متصل به دو زنجیرهٔ یک بعدی نیمه متناهی مورد بررسی قـرار گرفت. در ابتـدا بـه روش بازبهنجـارش بـسپار را بـه یـک زنجیـرهٔ یـک بعـدی بـا



**شکل ۶**. لگاریتم ضریب عبور الکترونی نانوسیم PPy به طول ۳ = ۳ برای سه مقدار متفاوت انرژیهای پرش اتصال. مقادیر مربوط به انرژیهای جایگاهی و پرش سامانه همانند شکل ۳ هستند.

انرژیهای جایگاهی و پرش بهنجارشدهٔ تابع انرژی الکترون ورودی تبدیل کردیم. سپس رسانش الکتریکی آنرا برای طول های مختلف بسپار و مقادیر متفاوت انرژی های پرش اتصال بسپار با هادیها بررسی شد. نتایج نشان میدهـد کـه بـا افزایش طول بسپار، رسانش الکترونی در نواحی گافهای سامانه به صورت نمایی نسبت به طول کاهش مییابد و هر چه اندازهٔ گاف انرژی بزرگتر شود، تونلزنی الکترون سختتر  $(\varepsilon = \varepsilon_N)$  صورت می گیرد. حول انرژی جایگاهی اتم نیتروژن یک کاهش و افزایش متوالی ناگهانی در رسانش دیده می شود که همان پدیده فانورزونانس بـه دلیـل وجـود اتـم نیتـروژن در ساختار پلی پیرول است. رسانش الکتریکی در انرژی فرمی سامانه، نسبت به مقدار انرژی جایگ اهی اتم نیتروژن بسیار حساس است. مي توان با اتصال يك عامل شيميايي به اتم نیتروژن انرژی جایگاهی آنـرا طـوری تغییـر داد کـه در انـرژی فرمی سامانه، بسپار رفتار فلزی از خود نشان دهد. این نتیجـه از نقطه نظر کاربردی برای طراحی یک نانو کلید پلیمری با تغییر عامل شیمیایی متصل به اتم نیتروژن مورد توجه است.

بدین وسیله از حمایتهای مالی معاونت پژوهـشی دانـشگاه شهرکرد قدردانی میشود.

- 6. P W Anderson, Phys. Rev. 124 (1961) 41.
- 7. M D Newns, *Phys. Rev.* **178** (1969) 1123.
- 8. D S Fisher, and P A Lee, *Phys. Rev.* B **23** (1981) 6851.
- 9. D Nozaki, H M Pastawski, and G Cuniberti, *New J. Phys.* **12** (2010) 063004.
- 10. T A Papadopoulos, I M Grace, and C J Lambert, *Phys. Rev.* B **74** (2006) 193306.
- 11. M Mardaani, and K Esfarjani, *Physica* E **25** (2004) 119.
- 1. M Wan, "Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure", Tsinghua University Press, Beijing and Springer (2008).
- 2. S R Phillpot, D Baeriswyl, A R Bishop, and P S Lomdahl, *Phys. Rev.* B **35** (1987) 7533.
- K Harigaya, Y Wada, and K Fesser, *Phys. Rev.* B 43 (1991) 4141.
- M R Reed, C Zhou, C J Muller, T P Burgin, and J M Tour, *Science* 278 (1997) 252.
- 5. S Data, "*Electronic Transport in Mesoscopic Systems*", Cambrige, University Press, Cambrige (1997).